

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003380

International filing date: 01 March 2005 (01.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-060234
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

14. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 4日
Date of Application:

出願番号 特願2004-060234
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

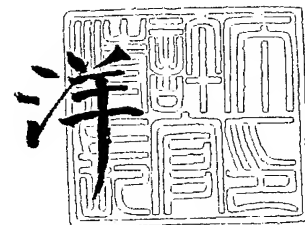
JP 2004-060234

出願人 東レ株式会社
Applicant(s):

2005年 4月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 32A03670-A
【提出日】 平成16年 3月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05K 1/03
B32B 15/08
H05K 3/00

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
【氏名】 渡邊 拓生

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
【氏名】 松本 悠

【特許出願人】
【識別番号】 000003159
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 榊原 定征

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層の線膨張係数 kA ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$) が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$ (k : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂積層フィルム。

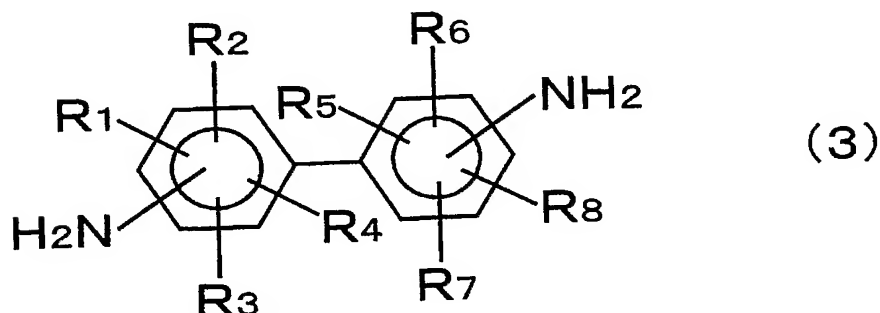
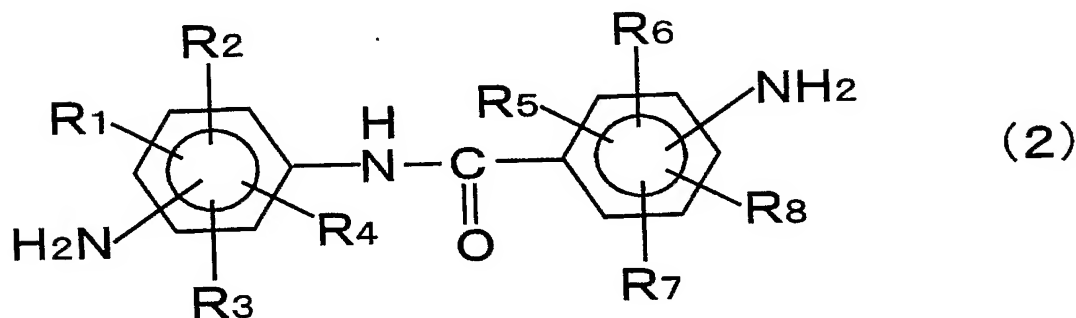
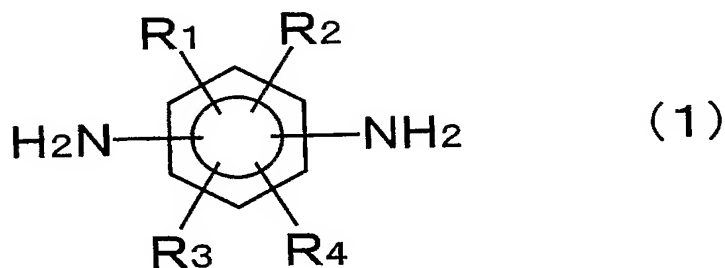
【請求項 2】

耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層が 2 層以上の耐熱性樹脂層から構成されており、そのうちの少なくとも 1 層の耐熱性樹脂層の線膨張係数 kA ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$) が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$ (k : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) である請求項 1 記載の耐熱性樹脂積層フィルム。

【請求項 3】

耐熱性樹脂層に用いる樹脂がポリイミド系樹脂であり、ポリイミド系樹脂のジアミン成分が一般式 (1) ~ (3) で表される構造を有する芳香族ジアミンの少なくとも 1 種を全ジアミン成分中の 40 モル% 以上含む請求項 1 または 2 記載の耐熱性樹脂積層フィルム。

【化 1】



(式中 $R^1 \sim R^8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基

、炭素数 1～30 のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。)

【請求項 4】

ポリイミド系樹脂のジアミン成分が p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 2'-ジメチルベンジジンから選ばれる少なくとも 1 種を全ジアミン成分中の 40 モル%以上含む請求項 3 記載の耐熱性樹脂積層フィルム。

【請求項 5】

ポリイミド系樹脂のテトラカルボン酸成分がピロメリット酸二無水物および/またはピフエニルテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸成分中の 40 モル%以上含む請求項 3 記載の耐熱性樹脂積層フィルム。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を積層した金属層付き積層フィルム。

【請求項 7】

耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を介して金属箔を積層してなる金属層付き積層フィルムであって、耐熱性樹脂層が少なくとも 2 層であり、金属層に接する側に線膨張係数 k_A ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) が $k-10 \leq k_A \leq k+20$ (k : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層 A、耐熱性絶縁フィルムに接する側に耐熱性樹脂層 A よりもガラス転移温度が低い耐熱性樹脂層 B が積層された請求項 6 記載の金属層付き積層フィルム。

【請求項 8】

耐熱性樹脂層 A の膜厚が耐熱性樹脂層 B の膜厚の 2 倍以上である請求項 7 記載の金属層付き積層フィルム。

【請求項 9】

請求項 6～8 のいずれかに記載の金属層付き積層フィルムを用いた半導体装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性樹脂積層フィルムとこれを用いた金属層付き積層フィルム、及び半導体装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子工業分野で広く使用されているフレキシブルプリント配線基板（FPC）用の金属層付き積層フィルムの製造方法に関するものであり、半導体集積回路（IC）の実装方法であるテープオートメーテッドボンディング（TAB）、チップオンフィルム（COF）などで使用される金属層付き積層フィルム及びこれを用いた半導体装置、金属層付き積層フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型・軽量化の進展が加速している。半導体集積回路においても高密度化、高性能化が進み、これにともないFPCに対しても配線パターンの微細化、高性能化が求められている。

【0003】

従来、半導体集積回路の実装方式にはTABが用いられており、TAB用のFPC用基板としては、ポリイミドフィルムなどの可撓性を有する耐熱性絶縁フィルムにエポキシ系樹脂などの接着剤層を介して銅箔を張り合わせた「3層型ラミネート」品が用いられてきた。

【0004】

TABではICを実装するインナーリードがフライングリード構造であるため、リードの細幅化に伴う強度低下や銅箔厚みの低減から40 μ mピッチ程度が微細化の技術的限界とされており、これに代わってインナーリードが耐熱性絶縁フィルム上に形成され、フリップチップ（FC）技術により実装されるCOF方式が普及しつつある。TABではフライングリード構造の銅配線に直接ICを接合していたが、COFでは耐熱性絶縁フィルム上にある銅配線にICを接合するため、接合時の熱が耐熱性絶縁フィルムにもかかることになる。

【0005】

従来、TABや一般のFPCに用いられた「3層型ラミネート」品の接着剤はエポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂などで、その耐熱性が耐熱性絶縁フィルムに用いるポリイミドに対して劣るため、ポリイミドフィルムの優れた特性が十分に活かされない。特に、COF方式でのICのボンディングは、錫メッキした配線とICの金バンプを一括でボンディング（金-錫共晶でのギャングボンディング）する方式をとることが多く、該方式ではボンディングの際にかかる熱、圧力が直接接着剤層にかかることになる。一般的には300～400℃の熱がかかり、ICを押し込む圧力も、配線と金バンプを均一に接合するために、1バンプあたり0.2～0.3Nの圧力がかかる。上記樹脂を接着剤層に用いたFPC基板は、このような条件でボンディングを行うと、接着剤層の熱分解などが起こって配線が接着剤層中に大きく沈み込み、断線するなどの問題がおこる。また、上記樹脂中には不純物イオンが含まれるため、絶縁信頼性が低下する問題もあるので、COF用の材料としては不適當である。

【0006】

現在、COF用のFPC基板としては、接着剤を用いない「2層型」が広く用いられており、「2層型」には、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルム上に真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、メッキなどの方法で導電性金属層を形成させた「2層型メッキ」品、銅箔に樹脂をコーティングして耐熱性絶縁層を形成する「2層型キャスト」品がある。

【0007】

「2層型メッキ」品は基材である耐熱性絶縁フィルム上に直接銅などの金属層を形成するため、基材の種類や金属層の厚さを自由に変えることができるが、金属層との接着性が

低いという問題がある。また、ピンホールなどができやすく、生産性が上がりにくいためにコストが高いという問題もある。「2層型キャスト」品は金属層との接着性は高いが、銅箔に耐熱性樹脂層を塗工して形成するため、銅箔が薄くなると乾燥・硬化時の体積収縮や熱収縮により銅箔に皺や波打ちが入るなど、品質上での問題が有り、特に銅箔の厚さが $12\mu\text{m}$ 以下になると操作性がさらに悪くなり、生産性が低下する問題がある。

【0008】

近年、「3層型ラミネート」品において接着剤層にポリイミド系樹脂を用いたものが検討されている。「3層型ラミネート」品は市販の銅箔とポリイミドなどのフィルム基材を接着剤層を介して張り合わせて製造するので、コスト的に有利である。

【0009】

これまでは剛直な構造を有するポリイミド樹脂をコア部とし、その表面に熱可塑性ポリイミド樹脂を積層した芳香族ポリイミドの多層フィルムに銅箔などの金属箔を加熱圧着して積層した「疑似2層品」と言われるFPC用基板が提案されている（例えば特許文献1、2参照）。これらFPC用基板は金属箔との高い接着力を有するが、いずれも両面銅張り品でしか用いられていない。片面銅張り品では、銅層をエッチングした状態、つまり配線パターンを形成した状態で基板の反りが大きく出るという問題がある。また、両面銅張り品であっても、コア部のポリイミド樹脂層の両面に形成した熱可塑性ポリイミド樹脂層の膜厚に差があると、反りが発生する。

【0010】

また、ポリイミドフィルム的一方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を介して金属層を積層し、その反対側のポリイミドフィルム面に耐熱性ポリイミド層を設けたFPC用基板が提案されている（例えば特許文献3、4参照）。これらの構成をとることにより銅層エッチング後の基板の反りを抑えることができるが、工程が増えるなど生産性において問題となる。

【特許文献1】特開平9-99518号公報（第2-7頁）

【特許文献2】特開2002-114848号公報（第6-8頁）

【特許文献3】特開平9-148695号公報（第2-7頁）

【特許文献4】特開2000-96010号公報（第3-7頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

かかる状況に鑑み、本発明の目的は、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムにおいて、反りの無い耐熱性樹脂積層フィルムを提供することであり、また、耐熱性絶縁フィルムと金属箔を耐熱性樹脂層を介して積層した金属層付き積層フィルムにおいて、銅層をエッチングした状態、つまり配線パターンを形成した状態で、反りの無い金属層付き積層フィルム、及びこれを用いた信頼性の高い半導体装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち本発明は、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層の線膨張係数 k_A ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂積層フィルムであり、さらに該耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を積層した金属層付き積層フィルムである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムにおいて反りが無く、また、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムと金属箔を耐熱性樹脂層を介して積層した金属層付き積層フィルムにおいて、銅層をエッチングした状態、つまり配線パターンを形成してFPC基板としたときに

、反りの無いFPC基板を得ることができる。さらに、本発明の金属層付き積層フィルムを使用することにより、信頼性の高い半導体装置を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の耐熱性樹脂積層フィルムは、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層したものであり、耐熱性樹脂層の線膨張係数 kA (ppm/°C)が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にあるものである。また耐熱性樹脂層は2層以上であってもよく、その場合、線膨張係数が kA (ppm/°C)が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$ を満たす樹脂層が少なくとも1層あれば良い。

【0015】

ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数に整合させることにより耐熱性樹脂積層フィルムの反りを抑制でき、耐熱性樹脂層の線膨張係数 kA (ppm/°C)は、 $k-10$ 以上、好ましくは $k-7$ 以上、さらに好ましくは $k-5$ 以上、また、 $k+20$ 以下、好ましくは $k+15$ 以下、さらに好ましくは $k+10$ 以下である (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)。線膨張係数 kA が $k-10$ 以下になると、耐熱性樹脂積層フィルムは耐熱性絶縁フィルムを凹にして反りが発生し、逆に、 $k+20$ 以上になると、耐熱性樹脂層を凹にして反りが発生する。

【0016】

また、FPC基板用の金属層付き積層フィルムとして用いる場合には寸法安定性が良いことが求められるため、耐熱性絶縁フィルムには線膨張係数の低いものが用いられ、その線膨張係数 (k) は $5 \sim 25$ ppm/°C、さらには $10 \sim 20$ ppm/°Cである。したがって、このときの耐熱性樹脂層の線膨張係数 kA は $5 \sim 30$ ppm/°C、好ましくは $8 \sim 25$ ppm/°C、さらに好ましくは $11 \sim 23$ ppm/°Cである。

【0017】

線膨張係数には熱膨張係数、湿度膨張係数などがあるが、本発明における線膨張係数は熱膨張係数である。線膨張係数は熱機械分析装置を用いた測定法 (TMA法) で測定することができ、 30°C から 300°C 、 50°C から 200°C 、 100°C から 300°C など、あらゆる温度範囲での線膨張係数を測定することができる。

【0018】

本発明における線膨張係数は基準温度から測定温度までの平均線膨張係数であり、計算式 (1) から算出されるものである。

【0019】

平均線膨張係数 = $(1/L) \times [(L_t - L_0) / (T_t - T_0)]$ (1)
ここで、 T_0 : 基準温度、 T_t : 設定温度、 L : サンプル長、 L_0 : 基準温度でのサンプル長、 L_t : 設定温度でのサンプル長である。

【0020】

また、本発明において基準温度は $25 \sim 35^\circ\text{C}$ の室温であり、室温から 100°C 、または 200°C 、 300°C などのそれぞれの温度範囲での耐熱性樹脂層の線膨張係数 kA (ppm/°C)が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にあることが好ましい。耐熱性樹脂積層フィルム、該耐熱性樹脂積層フィルムを用いた金属層付き積層フィルムの製造工程、または該金属層付き積層フィルムの使用条件で 300°C 前後の温度がかかることがあるので、室温から 300°C の温度範囲での線膨張係数 kA が上記範囲にあることが特に好ましい。

【0021】

本発明において使用される耐熱性樹脂層には、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスルホン系樹脂などを用いることができ、上記樹脂を単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いても良い。耐熱性、絶縁信頼性、接着性の点から、ポリイミド系樹脂が好ましく用いられる。

【0022】

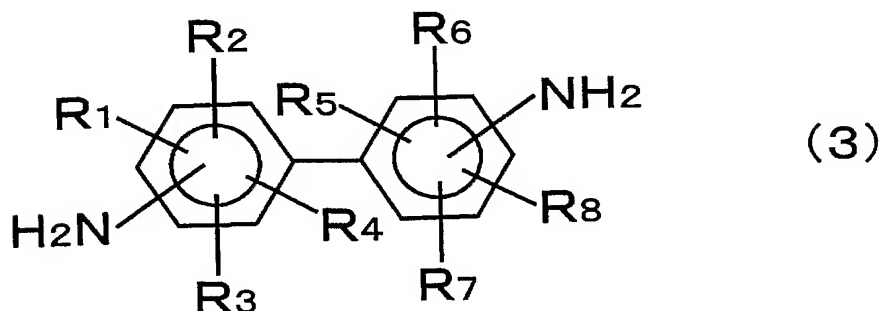
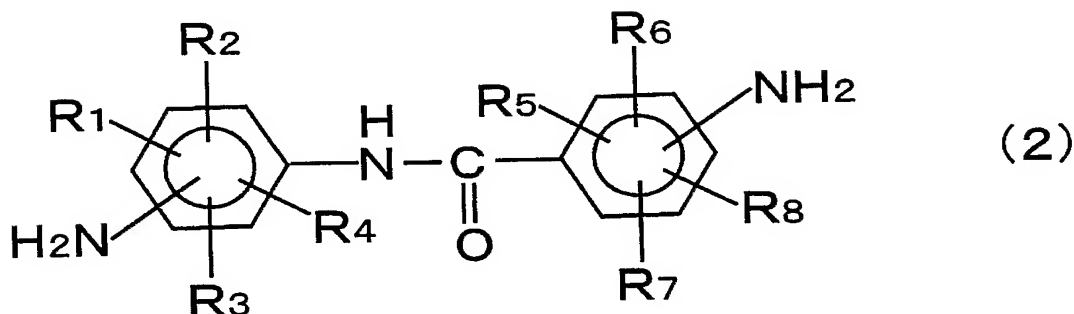
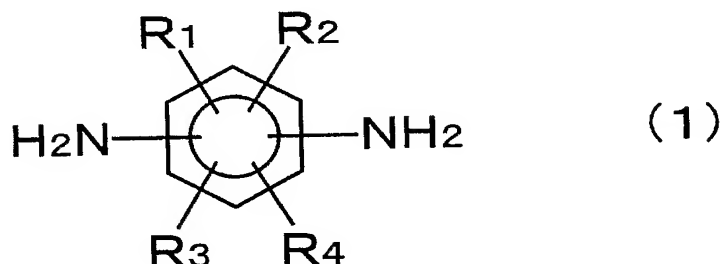
ポリイミド系樹脂とは、その前駆体であるポリアミド酸またはそのエステル化合物を加熱あるいは適当な触媒により、イミド環や、その他の環状構造を形成した高分子樹脂である。

【0023】

耐熱性樹脂層に用いるポリイミド系樹脂には、ジアミン成分に一般式(1)～(3)で表される構造を有する芳香族ジアミンを全ジアミン成分中の40モル%以上、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上含有する。上記芳香族ジアミンの含有量が40モル%未満だと、線膨張係数が大きくなり、耐熱性樹脂積層フィルムなどにおいて反りが発生する。

【0024】

【化1】



【0025】

(式中 $R^1 \sim R^8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。)

上記芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノ安息香酸

、2, 6-ジアミノ安息香酸、2-メトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンズアニリド、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジンなどが挙げられる。

【0026】

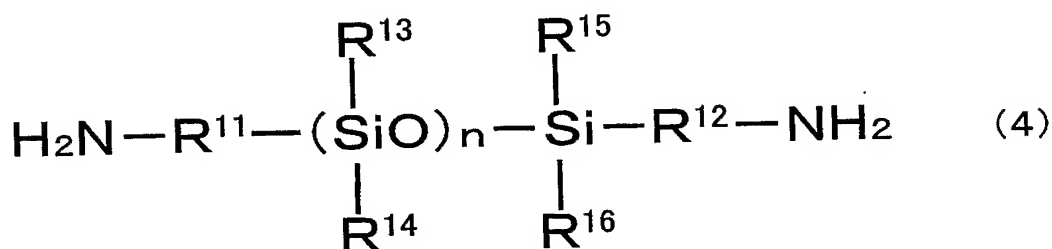
また、2, 4-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジンなどの単環式芳香族複素環系ジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレンなどの多環式芳香族系ジアミンなどを用いることもできる。上記ジアミンの中では、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 2'-ジメチルベンジジンが好ましく用いられる。

【0027】

本発明においては、上記ジアミンと併用して一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンを用いることにより、得られるポリイミド系樹脂の吸水率を低くすることができる。ただし、シロキサン系ジアミンを添加すると線膨張係数が急激に大きくなるので、その添加量は全ジアミン成分に対して0.1~10モル%、好ましくは0.5~8モル%、さらに好ましくは1~6モル%である。

【0028】

【化2】



【0029】

(ただし、一般式(4)のnは1~30の整数を示す。また、R¹¹およびR¹²は、それぞれ同一または異なっていてよく、低級アルキレン基またはフェニレン基を示す。R¹³~R¹⁶は、それぞれ同一または異なっていてよく、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

またこのとき耐熱性樹脂層の吸水率は1.5%以下、好ましくは1.3%以下、さらに好ましくは1.2%以下である。吸水率が1.5%以上になると、湿度膨張により反りが発生したり、または絶縁信頼性が低下する。

【0030】

一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンは長鎖のものを用いると反応性が悪くなるため、ポリマーの重合度が低くなり、耐熱性などが悪くなるので好ましくない。一般式(4)中のnの数は1~30、好ましくは1~15、さらに好ましくは1~5の範囲である。

【0031】

一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミ

ノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (2-アミノエチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサンなどが挙げられる。上記シロキサン系ジアミンは単独でも良く、2種以上を混合して使用しても良い。

【0032】

また、本発明においては、脂肪族ジアミン、環状炭化水素を含む脂環式ジアミン、上記以外の芳香族ジアミンなどを併用して用いることができ、その具体例としては、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、3, 3'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、p-アミノベンジルアミン、m-アミノベンジルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0033】

耐熱性樹脂層に用いるポリイミド系樹脂には、テトラカルボン酸成分にピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸成分中の40モル%以上、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上である。これらは単独あるいは2種以上を混合して、用いることができる。上記テトラカルボン酸成分の中でも、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

【0034】

その他、併用できるテトラカルボン酸成分としては、環状炭化水素を持つ脂環式テトラ

カルボン酸二無水物、上記以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物などがあり、その具体例としては、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ビスシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルトリフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物などが挙げられる。

【0035】

本発明で用いるポリイミド系樹脂の分子量の調節は、テトラカルボン酸成分またはジアミン成分を当モルにする、または、いずれかを過剰にすることにより行うことができる。テトラカルボン酸成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量とジアミン成分のアミン当量を等モルにすることが好ましい。

【0036】

テトラカルボン酸成分を過剰あるいはジアミン成分を過剰になるようにモル比を調整した場合は、安息香酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、アニリンなどのジカルボン酸またはその無水物、モノアミンを末端封止剤として添加しても良い。

【0037】

本発明において、ポリイミド系樹脂のテトラカルボン酸成分/ジアミン成分のモル比は、通常100/100とするが、樹脂溶液の粘度が高くなりすぎる場合は100/100~95、あるいは100~95/100の範囲でテトラカルボン酸成分/ジアミン成分のモルバランスを崩して調整し、樹脂溶液の粘度が塗工性などに問題の出ない範囲に入るようにするのが好ましい。ただし、モルバランスを崩していくと、樹脂の分子量が低下して硬化後の膜の強度が低くなり、金属層、耐熱性絶縁フィルムとの接着力が弱くなる傾向にあるので、接着力が弱くならない範囲でモル比を調整するのが好ましい。

【0038】

本発明において、ポリイミド系樹脂の前駆体の一つであるポリアミド酸は公知の方法によって合成される。例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分を選択的に組み合わせ、上記所定のモル比で、溶媒中で0~80℃で反応させることにより合成することができる。このときポリマー鎖末端を封止するためのモノアミン、ジカルボン酸またはその無水物は、テトラカルボン酸二無水物、ジアミンと同時に仕込んで反応させても良く、また、テトラカルボン酸二無水物、ジアミンを反応させ、重合した後に添加して反応させても良い。

【0039】

ポリアミド酸合成の溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、また、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン系極性溶媒、他には、メチルセロソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセルソルブアセテート、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ジエチレングリコールジメチルエーテル

(ジグリム)、乳酸エチルなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。ポリアミド酸の濃度としては、通常5～60重量%が好ましく、さらに好ましくは10～40重量%である。

【0040】

本発明において、耐熱性樹脂層に使用する樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の樹脂や充填材を添加することができる。その他の樹脂としては、アクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂などの耐熱性高分子樹脂が挙げられる。充填材としては、有機あるいは無機からなる微粒子、フィラーなどが挙げられる。微粒子、フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、石英粉、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクなどが挙げられる。

【0041】

耐熱性樹脂層のガラス転移温度は250～400℃、好ましくは260～380℃、さらに好ましくは280～350℃である。線膨張係数はガラス転移温度を超えると変化量が大きくなるため、ガラス転移温度が250℃以下だと、室温から300℃での線膨張係数が大きくなりすぎてしまう。また、ガラス転移温度が400℃以上になると接着性が悪くなる。

【0042】

本発明における耐熱性樹脂層のガラス転移温度の測定も種々の測定方法を用いることができる。例えば、示差走査熱量分析装置を用いた測定法(DSC法)、熱機械的分析装置を用いた測定法(TMA法)、動的熱機械測定装置を用いた動的粘弾性測定法(DMA法)が挙げられる。DMA法では、 $\tan \delta$ の極大値がガラス転移温度として表される。

【0043】

本発明で用いる耐熱性絶縁フィルムは耐熱性高分子が使用され、例えば、芳香族ポリイミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂などであり、具体的な製品としては、東レ・デュポン(株)製“カプトン”、宇部興産(株)製“ユーピレックス”、鐘淵化学工業(株)製“アピカル”、東レ(株)製“ミクトロン”、(株)クラレ製“ベクスター”などが挙げられる。これらの中でも、芳香族ポリイミド系樹脂が特に好ましく用いられる。

【0044】

耐熱性絶縁フィルムの厚みは特に限定されないが、好ましくは3～150 μm 、より好ましくは5～75 μm 、特に好ましくは10～50 μm である。3 μm を下回ると支持体としての強度が不足することがある。一方、150 μm を上回ると柔軟性が低下し、折り曲げが困難となる場合があるからである。

【0045】

本発明に使用する耐熱性絶縁フィルムの片面あるいは両面は、目的に応じて接着性改良処理が施されていることが好ましい。

【0046】

接着性改良処理としては、サンドブラストや水などにガラスビーズなどの微粒子を分散させた液を高速でフィルムに噴射するウエットブラストなどで物理的にフィルムの表面に凹凸を形成する処理、過マンガン酸溶液またはアルカリ溶液などで化学的にフィルム表面に凹凸を形成する処理、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理がある。本発明においては、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理を施すことで接着性改良処理を行うことが好ましい。

【0047】

常圧プラズマ処理とは、Ar、N₂、He、CO₂、CO、空気、水蒸気などの雰囲気中で放電処理する方法をいう。処理の条件は、処理装置、処理ガスの種類、流量、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。

【0048】

低温プラズマ処理は、減圧下で行なうことができ、その方法としては、特に限定されないが、例えば、ドラム状電極と複数の棒状電極からなる対極電極を有する内部電極型の放電処理装置内に被処理基材をセットし、処理ガスを1~1000Pa、好ましくは5~1000Paに調整した状態で電極間に直流あるいは交流の高電圧を印加して放電を行い、前記処理ガスのプラズマを発生させ、該プラズマに基材表面をさらして処理する方法などが好ましく使用される。低温プラズマ処理の条件としては、処理装置、処理ガスの種類、圧力、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。処理ガスの種類としては、例えば、Ar、N₂、He、CO₂、CO、空気、水蒸気、O₂、CF₄などを単独であるいは混合して用いることができる。

【0049】

コロナ放電処理も使用できるが、コロナ放電処理を使用する場合は、低温プラズマ処理と比較して接着性向上の効果が小さいことがあるので、積層する耐熱性樹脂層が接着しやすいものを選択することが好ましい。

【0050】

本発明の耐熱性樹脂積層フィルムは、その耐熱性樹脂層側に金属箔を張り合わせたFPC基板（フレキシブルプリント配線板）用の金属層付き積層フィルムとして用いられる。FPC基板用に用いられた場合、該耐熱性樹脂積層フィルムに金属箔を張り合わせて金属層付き積層フィルムを製造する工程や、ICチップなどのボンディング工程などにおいて、300℃前後の温度がかかることがあるので、室温（20~35℃）から300℃の温度範囲での線膨張係数が重要である。

【0051】

金属層は金属箔のラミネート、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、無電解メッキ、電解メッキなどの方法を単独あるいは2種以上を組み合わせることで形成することができる。本発明においては、生産性、コスト面から、耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を張り合わせて、加熱圧着することにより金属層を形成し、金属層付き積層フィルムを製造するラミネート法が最も好ましい。

【0052】

本発明の金属層は銅箔、アルミ箔、SUS箔など金属箔から形成されるもので、通常銅箔が用いられる。銅箔には電解銅箔と圧延銅箔があり、どちらでも用いることができる。

【0053】

銅箔などの金属箔は樹脂等との接着性を向上させるために、接着面側を粗化処理することがある。銅箔の両面は一般的にそれぞれS面、M面と言い分けられ、樹脂等を接着する場合、通常M面側と接着させる。したがって、粗化処理は通常M面側に施されることが多い。銅箔の両面に樹脂等を接着させる場合は、S面、M面両方とも粗化処理することもある。粗化処理とは、例えば銅箔の場合、電解メッキで製膜した原箔の片面または両面に1~5μmの銅の微細粒子を電着等で析出させて表面に凹凸を形成する工程である。

【0054】

FPCの配線パターンが微細化されていくに伴い、銅箔表面の凹凸はS面はもちろんのこと、M面もできるだけ小さい方が好ましく、銅箔表面を粗化処理していない両面平滑面の銅箔がより好ましい。銅箔表面の粗さは、S面でRa（中心線平均粗さ）が0.5μm以下、好ましくは0.4μm以下であり、Rz（十点平均粗さ）が2.0μm以下、好ましくは1.8μm以下である。また、M面でRaが0.7μm以下、好ましくは0.5μm以下、さらに好ましくは0.4μm以下であり、Rzが3.0μm以下、好ましくは2.0μm以下、さらに好ましくは1.8μm以下である。

【0055】

銅箔の膜厚は1~150μmの範囲のもので、用途にあわせて適宜用いることができるが、FPCの配線パターンが微細化されていくに伴い、銅箔の膜厚もより薄い方が好ましい。しかし、銅箔が薄くなると単体で取り扱うのが困難になり、3μmや5μm厚の銅箔は20~50μm程度厚みの樹脂または金属箔などの支持体（キャリア）に付着したキャリア付き銅箔として取り扱われ、樹脂等に加熱圧着した後で支持体を剥離して用いられる

。本発明での銅箔の厚みとしては、 $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。また、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上である。

【0056】

銅箔は変色防止等のために表面が防錆処理されていても良い。防錆処理は一般的にニッケル、亜鉛、クロム化合物などの薄膜層を銅箔表面に積層することにより施される。また、樹脂等との接着性改良のために、さらに銅箔表面がシランカップリング処理してあっても良い。

【0057】

本発明の金属層付き積層フィルムは、金属層片面品あるいは両面品はもとより、耐熱性樹脂層の層構成など種々の構成をとることができ、さらにそれら構成により種々の製造方法をとることができる。

【0058】

本発明における反りの評価は、銅箔などの金属箔を積層後、金属層層を全面エッチングした耐熱性樹脂積層フィルム状態で測定を行う。また、耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層し、適宜熱処理等を行った後で測定しても良い。サンプル作成において熱処理等を行った場合は、 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の室温、 $50\sim 60\%$ RHの湿度の条件下で24時間以上放置してから測定することが好ましい。サンプルは $50\text{mm}\times 50\text{mm}\square$ など任意の大きさにカットして平らな板の上に静置し、4角の反り高さを測定し、その平均値を反りの値とした。

【0059】

$50\text{mm}\times 50\text{mm}\square$ のサンプル形状の場合、反り高さが 20mm 以上になるとサンプルが筒状に丸まってくるため、正確に反り高さを測定することができなくなる。また、反り高さは 4mm 以下、好ましくは 3mm 以下、さらに好ましくは 1mm 以下である。

【0060】

本発明の金属層付き積層フィルムの第1の態様を図1に示す。図1(a)は片面金属層付き積層フィルムの態様であり、図1(b)は両面金属層付き積層フィルムの態様であり、耐熱性絶縁フィルム2、耐熱性樹脂層3、金属箔1が形成された積層体である。その製造方法は例えば、耐熱性樹脂フィルム2または金属箔1に、線膨張係数 k_A ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$) が、 $k-10\leq k_A\leq k+20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層3Aを形成する。次いで得られた耐熱性絶縁フィルム/耐熱性樹脂層の積層体に金属箔を耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着する。あるいは金属箔/耐熱性樹脂層の積層体に耐熱性絶縁フィルムを耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着することにより金属層付き積層フィルムを得る。

【0061】

図1のような金属層付き積層フィルムの製造方法においては、耐熱性絶縁フィルム2に耐熱性樹脂層3を積層した積層体の耐熱性樹脂層3と金属箔1、または金属箔1に耐熱性樹脂層3を積層した積層体の耐熱性樹脂層3と耐熱性絶縁フィルム2を向かい合わせて加熱圧着することになるので、加熱圧着する際に 300°C 以上、好ましくは 350°C 以上、さらに好ましくは 380°C 以上の高温が必要になる。また、このような高温で加熱圧着しても、接着後の接着力は比較的小さい。

【0062】

本発明の金属層付き積層フィルムの第2の態様を図2に示す。図2(a)は片面金属層付き積層フィルムの態様であり、図2(b)は両面金属層付き積層フィルムの態様であり、耐熱性樹脂層が2層以上の多層構成となっており、そのうちの少なくとも1層が線膨張係数 k_A ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$) が、 $k-10\leq k_A\leq k+20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層であり、これを耐熱性樹脂層Aとする。耐熱性樹脂層Aが金属層に接するように積層された金属層付き積層フィルムが、金属層エッチング後の反りが出にくく、最も好ましい形態である。また、金属層と耐熱性樹脂層Aの間に、接着性を改良するなどの目的で耐熱性樹脂層Aとは異なる組成、物性の耐熱性樹脂層を、反り

が出ない範囲の膜厚で設けても良い。金属層と耐熱性樹脂層 A の間に設けられる耐熱性樹脂層の膜厚は $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0063】

図 2 に示した金属層付き積層フィルムの製造方法は、例えば以下の方法が挙げられる。耐熱性絶縁フィルムまたは金属箔に、耐熱性樹脂層 A を少なくとも 1 層含む多層の耐熱性樹脂層を順次積層する。次いで得られた耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層の積層体に、金属箔を積層体の耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着する。あるいは金属箔／耐熱性樹脂層の積層体に、耐熱性絶縁フィルムを積層体の耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着することにより金属層付き積層フィルムを得る。また、耐熱性絶縁フィルムおよび金属箔に、1 層以上の耐熱性樹脂層をそれぞれ形成し、得られた耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層の積層体および金属箔／耐熱性樹脂層の積層体のそれぞれの耐熱性樹脂層を向き合うように張り合わせ、加熱圧着することにより金属層付き積層フィルムを得る。このとき耐熱性樹脂層 A は金属箔側に積層されていることが好ましい。

【0064】

本発明の金属層付き積層フィルムの第 3 の態様を図 3 に示す。図 3 (a) は片面金属層付き積層フィルムの態様であり、図 3 (b) は両面金属層付き積層フィルムの態様である。図 3 に示された金属層付き積層フィルムは図 2 に示した態様において特に好ましいものを示した。金属層側に線膨張係数 k_A ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$ (k : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層 A、耐熱性絶縁フィルム側に耐熱性樹脂層 A よりもガラス転移温度が低い耐熱性樹脂層 (これを耐熱性樹脂層 B とする) を積層したものである。

【0065】

第 3 の態様の金属層付き積層フィルムの製造方法は、第 2 の態様の金属層付き積層フィルムと同様の製造方法をとることができる。特に好ましい製造方法は、金属箔に耐熱性樹脂層 A、耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層 B をそれぞれ積層して、金属箔／耐熱性樹脂層 A の積層体、耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層 B の積層体を形成し、耐熱性樹脂層 A と耐熱性樹脂層 B が向かい合うように張り合わせ、加熱圧着して金属層付き積層フィルムを得る工程を含む製造方法である。この金属層付き積層フィルムは金属層エッチング後の反りが無いように、接着力も高く、また、比較的低い温度で加熱圧着することができ、生産性においても有利である。

【0066】

本発明の耐熱性樹脂層 B のガラス転移温度は $120 \sim 280^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $170 \sim 220^\circ\text{C}$ である。ガラス転移温度が 120°C より低くなると、接着力は良いが耐湿熱性が悪くなり、 280°C より高くなると、接着性が悪くなる。

【0067】

耐熱性樹脂層 A の膜厚は耐熱性樹脂層 B の膜厚の 2 倍以上、好ましくは 2.5 倍以上、さらに好ましくは 3 倍以上である。耐熱性樹脂層 A の膜厚が耐熱性樹脂層 B の膜厚の 2 倍以下になると、金属層エッチング後の反りが大きくなる。

【0068】

本発明における加熱圧着は、熱プレス、加熱ロールラミネーター等を用いて行うことができる。加熱ロールラミネーターは長尺状のフィルム、金属箔を連続で加熱圧着できるので、生産性の点から好ましく用いることができる。加熱ロールラミネーターによる加熱圧着は、図 4 に示すように 1 対以上の加熱ロールに金属箔 8、耐熱性樹脂層を積層したフィルム 9 を加熱ロール部分に通して加熱圧着する。ここで、図 4 (a) は片面金属層付き積層フィルム、図 4 (b) は両面金属層付き積層フィルム、それぞれの加熱ロールラミネーターを用いての加熱圧着方法である。

【0069】

加熱ロールラミネーターのロールは金属ローラー金属ロール、金属ローラーゴムロール、ゴムローラーゴムロールなど種々の組み合わせで使うことができる。通常、片面銅層付き積層フィルムの場合は金属ローラーゴムロールの組み合わせが用いられ、金属ロール側に銅箔、ゴムロール側に耐熱性絶縁フィルムが接するように加熱圧着される。ただし、ロール温度が200℃以上では金属ローラー金属ロールの組み合わせが好ましい。また、両面銅層付き積層フィルムの場合は金属ローラー金属ロールの組み合わせが用いられる。

【0070】

加熱ロールラミネーターのロール温度、ロールニップ圧、搬送速度などの条件は、用いる耐熱性樹脂層の種類、組成、製造方法等により適宜選択されるものである。一般的にロール温度は50～500℃、好ましくは100～450℃の範囲で設定される。ロールの加熱は片方のロールのみが加熱できるものでも良いが、両ロールとも加熱できるものが好ましい。より好ましくは両ロールとも加熱できるもので、それぞれ独立して温度制御できるものである。加熱ロールラミネーターのロールニップ圧は、線圧で一般的に0.5～200N/mm、好ましくは2～150N/mmの範囲で設定される。搬送速度は一般的に0.1～50m/分、好ましくは0.4～30m/分の範囲で設定される。

【0071】

ロール温度を300℃以上にしてラミネートする場合は、銅箔などの金属箔が酸化するのを防止するために、窒素雰囲気中または真空中で行っても良い。また、図5に示すように、ポリイミドフィルムなどの耐熱性樹脂フィルム、SUS、アルミなどの金属箔を保護フィルム11として加熱ロール表面と金属箔8または耐熱性樹脂層を積層したフィルム9の間に介在させて加熱圧着しても良い。ここで、図5(a)は片面金属層付き積層フィルム、図5(b)は両面金属層付き積層フィルム、それぞれの加熱ロールラミネーターを用いての加熱圧着方法である。

【0072】

図1に示す金属層付き積層フィルムの製造方法について、以下に具体例を挙げて説明する。

【0073】

線膨張係数 k_A (ppm/℃)が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にあるポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹脂溶液を、耐熱性絶縁フィルム(例えばポリイミドフィルム)の少なくとも片面に、硬化後の膜厚が0.2～12μm、好ましくは0.5～10μm、さらに好ましくは1～7μmになるように塗工する。塗工方法としては、バーコーター、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースコーター、ドクターブレードフロートコーター、グラビアコーターなどが挙げられる。

【0074】

上記のようにポリイミドフィルム上に塗工した溶液の溶媒を60～200℃程度の温度で連続的または断続的に1～60分間で加熱除去する。続いて、200～400℃、好ましくは240～350℃、さらに好ましくは260～320℃の温度範囲で、1～48時間熱処理を行い、耐熱性樹脂層のポリアミド酸樹脂をポリイミド樹脂に変換し、ポリイミドフィルム/ポリイミド系樹脂からなる耐熱性樹脂層の積層物を形成する。本発明における熱処理は、上記の範囲の目標温度まで段階的に上げて良い。

【0075】

得られたポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層物の耐熱性樹脂層側に銅箔を向かい合うように張り合わせ、加熱ロールラミネーターで加熱圧着する。加熱ロールラミネーターによる加熱圧着は、厚みが20～500μm、好ましくは30～200μmのポリイミドフィルムを保護フィルムとして、図5(片面金属層付き積層フィルムの場合は図5(a)、両面金属層付き積層フィルムの場合は図5(b))に示したように、銅箔とポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層Aの積層体物を保護フィルムの間に挟み込む。このときの加熱ロールの温度は、例えば図1に示した構造では300～500℃、好ましくは350～4

50℃、さらに好ましくは380～420℃である。また、ロールニップ圧は、線圧で2～150N/mm、好ましくは5～100N/mm、さらに好ましくは10～80N/mmである。

【0076】

本発明においては、得られた銅層付き積層フィルムをさらに熱処理しても良く、このときの熱処理方法は、銅層付き積層フィルムをロール巻きにしてのバッチ方式処理、ロールtoロール方式での連続処理、カットシートでの枚葉処理のいずれを用いても良い。熱処理は200～400℃、好ましくは240～350℃、さらに好ましくは260～320℃の温度範囲で、1～48時間熱処理を行い、目標温度まで段階的に上げてても良い。また、銅層の酸化を防止するために真空中または窒素雰囲気中で処理することが好ましい。

【0077】

図3に示す金属層付き積層フィルムの製造方法について、以下に具体例を挙げて説明する。

【0078】

上記と同様の塗布し、塗布した溶液の溶媒を加熱除去して乾燥する。続いて、熱処理を行い、耐熱性樹脂層のポリアミド酸樹脂をポリイミド樹脂に変換し、銅箔／ポリイミド系樹脂からなる耐熱性樹脂層の積層体を形成する。条件等は上記の製造方法と同様である。このとき、上記の範囲の目標温度まで段階的に上げてても良い。また、銅箔の酸化防止から真空中または窒素雰囲気中で熱処理を行うのが好ましい。

【0079】

次に、ガラス転移温度が上記耐熱性樹脂層Aよりも低いポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹脂溶液を、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に硬化後の膜厚が0.01～5μm、好ましくは0.1～4μm、さらに好ましくは0.5～3μmになるように塗工、乾燥、熱処理してポリイミドフィルム／ポリイミド系樹脂からなる耐熱性樹脂層Bの積層体を形成した。塗工、乾燥、熱処理方法については上記と同様である。

【0080】

各々の積層体の耐熱性樹脂層Aと耐熱性樹脂層Bが向かい合うように張り合わせ、加熱圧着し、銅層付き積層フィルムが得られる。加熱ロールラミネーターによる加熱圧着において、このときの加熱ロールの温度は、例えば図3に示した構造では200～400℃、好ましくは250～380℃、さらに好ましくは280～350℃である。また、ロールニップ圧は、線圧で2～100N/mm、好ましくは5～80N/mm、さらに好ましくは10～60N/mmである。

【0081】

加熱ロールの温度が300℃以下の場合、図5に示した様な保護フィルムを介して加熱圧着する必要はなく、図4に示したような方法で加熱圧着することができる。また、加熱圧着後、得られた銅層付き積層フィルムをさらに熱処理しても良く、熱処理方法は上記と同様である。

【0082】

上記製造方法において、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bをポリイミド樹脂に変換せず、ポリアミド酸樹脂の状態できり合わせて加熱圧着し、続いて得られた銅層付き積層フィルムを熱処理して耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bのポリアミド酸樹脂をポリイミド樹脂に変換する製造方法が好ましい。

【0083】

この製造方法は、ポリアミド酸の状態できり合わせて加熱圧着するので、加熱圧着時の温度をさらに低くすることができ、加熱ロールラミネーターの加熱ロールの温度は100～260℃、好ましくは140～240℃、さらに好ましくは160～220℃である。

【0084】

本発明の金属層付き積層フィルムを用いて、金属層に配線パターンを形成することによりフレキシブルプリント回路基板(FPC)を製造することができる。配線パターンのピッチは特に限定されないが、好ましくは10～150μm、より好ましくは15～100

μm 、さらに好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0085】

半導体チップ (IC) を実装して半導体装置を作成する方法の一例として、フリップチップ技術を用いた COF 方式による作成例を説明する。

【0086】

本発明の金属層付き積層フィルムを目的の幅にスリットしする。次に金属層上にフォトリソ膜を塗布し、マスク露光で配線パターンを形成した後、金属層をウェットエッチング処理し、残ったフォトリソ膜を除去して金属配線パターンを形成した。形成した金属配線パターン上に錫または金を $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ メッキした後、配線パターン上にソルダーレジストを塗布して COF テープが得られる。

【0087】

上記方法で得られた COF テープのインナーリードに金バンプを形成した IC をフリップチップ実装で接合し、樹脂で封止することにより本発明の半導体装置を得ることができる。

【0088】

IC の実装方法としては、配線と IC のバンプをギャングボンディングする金属接合方式、ワイヤーボンドで IC の接合部と COF テープのインナーリードを接合するワイヤーボンディング方式、接着剤層中に導電性フィラーを含有させた接着フィルムを介在させて接合する ACF 方式、非導電性接着剤を用いて接合する NCP 方式がある。ACF、NCP 方式は比較的低温で接合することができるが、接続信頼性等の点から金属接合方式、特に金-錫共晶による接合方式が一般的に広く用いられている。

【0089】

金-錫共晶による接合は、IC 側のバンプと配線側の配線の高さばらつきを吸収するために、1 バンプあたり $20 \sim 30 \text{ g}$ の荷重をかける。また、金と錫が共晶を形成し、信頼性高く接合するためには 280°C 以上の温度が必要であるので、一般的に接合面の温度が $300 \sim 400^\circ\text{C}$ になるように設定される。

【実施例】

【0090】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。反り、ガラス転移温度、吸水率の測定方法について述べる。

【0091】

(1) 反りの評価

銅箔を積層後、銅層を塩化第 2 鉄溶液で全面エッチングした。サンプルを $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ にカットした後、 25°C 50% RH の条件下で 24 時間放置後、平らな板の上に静置し、4 角の反り高さを測定し、その平均値を反りの値とした。

【0092】

(2) 接着力 (常態) の測定

銅層付き積層フィルムを塩化第 2 鉄溶液で 2 mm 幅にエッチングし、 2 mm 幅の金属層を TOYO BOLDWIN 社製 "テンシロン" UTM-4-100 にて引っ張り速度 50 mm/分 、 90° 剥離で測定した。

【0093】

(3) 線膨張係数の測定

樹脂溶液を厚さ $18 \mu\text{m}$ の電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、 80°C で 10 分、 150°C で 10 分乾燥し、さらに窒素雰囲気下 280°C で 1 時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第 2 鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

【0094】

得られた単膜を特定の幅の形状に切り出し、それを筒状にして、熱機械的分析装置 SS-6100 (セイコーインスツルメンツ (株) 製) を用いて、 $30 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲、昇温速度 5°C/分 で測定した。得られた測定結果から、計算式 (2) を用いて $30 \sim 300^\circ\text{C}$ の

平均線膨張係数を算出した。ここで、L30は30℃でのサンプル長、L300は300℃でのサンプル長である。

平均線膨張係数 = $(1/L30) \times [(L300 - L30) / (300 - 30)]$ (2)。

【0095】

(4) ガラス転移温度の測定

樹脂溶液を厚さ18μmの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下280℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

【0096】

得られた耐熱性樹脂の単膜約10mgをアルミ製標準容器に詰め、示差走査熱量計 DSC-50(島津製作所(株)製)を用いて測定し(DSC法)、得られたDSC曲線の変曲点からガラス転移温度を計算した。80℃×1時間で予備乾燥した後、昇温速度20℃/分で測定を行った。

【0097】

(5) 吸水率の測定

樹脂溶液を厚さ18μmの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下280℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

【0098】

得られた耐熱性樹脂の単膜約200mgを30℃で水に24時間浸漬し、その後80℃で3時間乾燥した。水浸漬後の重量と乾燥後の重量をそれぞれ測定し、その差を乾燥後の重量で割り、吸水率を算出した。

【0099】

以下の製造例に示してある酸二無水物、ジアミンの略記号の名称は下記の通りである。

BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

OPDA: 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

SiDA: 1, 1, 3, 3-тетраметил-1, 3-бис(3-аминопропил)ジシロキサン

DAE: 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

PDA: p-フェニレンジアミン

DBAB: 4, 4'-ジアミノベンズアニリド

NMP: N-メチル-2-ピロリドン。

【0100】

製造例 1

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、SiDA 12.43g(0.05mol)、DAE 50.05g(0.25mol)、PDA 75.67g(0.7mol)、をNMP 2450gと共に仕込み、溶解させた後、BPDA 294.2g(1mol)を添加し、70℃で6時間反応させたことにより、15重量%ポリアミド酸樹脂溶液(PA1)を得た。ポリアミド酸樹脂溶液(PA1)をイミド化した樹脂の線膨張係数は20ppm/℃、吸水率は1.1wt%、ガラス転移温度は283℃であった。

【0101】

製造例 2~7

酸二無水物、ジアミンの種類と仕込量を表1のように変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、15重量%ポリアミド酸樹脂溶液(PA2~7)を得た。ポリアミド酸樹脂溶液(PA2~7)をイミド化した樹脂の線膨張係数、吸水率、ガラス転移温度を表1に示した。

【0102】

【表1】

上段:モル数(mol)/下段:仕込量(g)

表1

		テトラカルボン酸成分		ジアミン成分				溶剤	線膨張係数 (ppm/°C)	吸水率 (wt%)	ガラス転移温度 (°C)
		BPDA	OPDA	SiDA	DAE	PDA	DABA				
製造例1	PA1	1.00		0.05	0.25	0.70		2450	20	1.1	283
		294.20		12.43	50.05	75.67					
製造例2	PA2	1.00			0.40	0.60		2488	20	1.6	295
		294.20			80.08	64.86					
製造例3	PA3	1.00		0.05	0.35		0.60	2907	18	1.2	304
		294.20		12.43	70.07		136.38				
製造例4	PA4	1.00			0.80	0.20		2697	42	1.8	310
		294.20			160.16	21.62					
製造例5	PA5	1.00		0.05	0.75		0.20	2846	39	1.1	298
		294.20		12.43	150.15		45.46				
製造例6	PA6		1.00	0.10	0.90			2920	68	1.0	254
			310.20	24.85	180.18						
製造例7	PA7	0.70	0.30	0.40	0.60			2938	89	0.4	192
		205.90	93.10	99.40	120.12						

BPDA 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
OPDA 3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物
SiDA 1,1,3,3'-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン
DAE 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
PDA p-フェニレンジアミン
DABA 4,4'-ジアミノジベンズエーニリト
DMAc N,N-ジメチルアセトアミド

【0103】

実施例 1

ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（“カプトン” 100EN 東レ・デュポン（株）製）に乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中 290°C で 5 分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層の積層体を得た。

【0104】

上記作成のポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層の積層体の耐熱性樹脂層に、接着面側を粗化処理した厚さ $12\mu\text{m}$ の粗化銅箔（TQ-VLP 三井金属（株）製）を張り合わせ、ロールの表面温度を 380°C に加熱したロールラミネーターで、図 5（a）のように保護フィルムとして厚さ $125\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（“カプトン” 500H 東レ・デュポン（株）製）を両ロールとポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層の積層体、銅箔の間にそれぞれ介在させ、線圧 70N/mm 、速度 1m/分 で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 0mm であった。また、接着力は 7N/cm であった。

【0105】

実施例 2、3

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層の種類、膜厚、を表 2 のように変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表 2 にまとめた。

【0106】

ここで用いたポリイミドフィルムは、東レ・デュポン（株）製の“カプトン” 100EN（厚み $25\mu\text{m}$ ）、宇部興産（株）製の“ユープレックス” 25S（厚み $25\mu\text{m}$ ）である。また、銅箔は片面粗化銅箔である三井金属（株）製の TQ-VLP（厚み $12\mu\text{m}$ ）、古河サーキットフォイル（株）製の F1-WS（厚み $12\mu\text{m}$ ）、両面平滑銅箔である古河サーキットフォイル（株）製の F0-WS（厚み $12\mu\text{m}$ ）である。

【0107】

“カプトン” 100EN の線膨張係数は $17\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、“ユープレックス” 25S の線膨張係数は $14\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である。

【0108】

比較例 1、2

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層の種類、膜厚、を表 2 のように変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表 2 にまとめた。

【0109】

【表 2】

表2

	ポリイミド フィルム	k _A が取りうる 範囲 (ppm/°C)	銅箔	耐熱性樹脂層			反り (mm)	接着力 (N/cm)
				種類	線膨張係数k _A (ppm/°C)	膜厚(μm)		
実施例1	カプトン100EN	7~37	TQ-VLP	PA1	20	3	0	7
実施例2	ユーピックス25S	4~34	F1-WS	PA1	20	5	0	7
実施例3	カプトン100EN	7~37	TQ-VLP	PA2	20	2	0	6
比較例1	カプトン100EN	7~37	TQ-VLP	PA4	42	3	>20	10
比較例2	ユーピックス25S	4~34	F1-WS	PA6	68	5	>20	10

【0110】

実施例 4

ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を、接着面側を粗化处理した厚さ $12\ \mu\text{m}$ の粗化銅箔 (TQ-VLP 三井金属 (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $3\ \mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中 290°C で 5 分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、銅箔/耐熱性樹脂層 A の積層体を得た。

【0111】

同様に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA7 を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 100EN 東レ・デュポン (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中 290°C で 5 分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体を得た。

【0112】

上記作成の銅箔/耐熱性樹脂層 A の積層体とポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体の耐熱性樹脂層 A と耐熱性樹脂層 B が向かい合うように、ロールの表面温度を 350°C に加熱したロールラミネーターで、図 5 (a) のように、保護フィルムとして厚さ $125\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 500H 東レ・デュポン (株) 製) を両ロールと銅箔/耐熱性樹脂層 A の積層体、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体の間にそれぞれ介在させ、線圧 $50\ \text{N/mm}$ 、速度 $2\ \text{m/分}$ で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 $0\ \text{mm}$ であった。また、接着力は $11\ \text{N/cm}$ であった。

【0113】

実施例 5~9

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B の種類、膜厚、を表 3 のように変えた以外は実施例 4 と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表 3 にまとめた。

【0114】

比較例 3~5

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B の種類、膜厚、を表 3 のように変えた以外は実施例 4 と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表 3 にまとめた。

【0115】

【表3】

表3

	銅箔	耐熱性樹脂層A			ポリイミド	k _A が取りうる 範囲 (ppm/°C)	耐熱性樹脂層B			反り (mm)	接着力 (N/cm)
		種類	線膨張係数k _A (ppm/°C)	膜厚(μm)			種類	線膨張係数 (ppm/°C)	膜厚(μm)		
実施例4	TQ-VLP	PA1	20	3	カプトン100EN	7~37	PA7	89	1	0	11
実施例5	F1-WS	PA1	20	5	ユーピック725S	4~34	PA6	68	2	0	11
実施例6	TQ-VLP	PA2	20	3	カプトン100EN	7~37	PA6	68	1	0	10
実施例7	TQ-VLP	PA2	20	5	ユーピック725S	4~34	PA6	68	3	3	10
実施例8	F0-WS	PA3	18	2	カプトン100EN	7~37	PA6	68	1	0.1	10
実施例9	TQ-VLP	PA3	18	3	カプトン100EN	7~37	PA7	89	1	0	11
比較例3	TQ-VLP	PA4	42	3	カプトン100EN	7~37	PA7	89	1	>20	10
比較例4	F1-WS	PA5	39	5	カプトン100EN	7~37	PA6	68	2	>20	10
比較例5	TQ-VLP	PA6	68	2	ユーピック725S	4~34	PA6	68	1	>20	10

【0116】

実施例 10

ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を、接着面側を粗化处理した厚さ $12\mu\text{m}$ の粗化銅箔 (TQ-VLP 三井金属 (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥し、銅箔/耐熱性樹脂層 A の積層体を得た。

【0117】

同様に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA7 を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 100EN 東レ・デュポン (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥し、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体を得た。

【0118】

上記作成の銅箔/耐熱性樹脂層 A の積層体とポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体の耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B が向かい合うように、ロールの表面温度を 200°C に加熱したロールラミネーターで、線圧 10N/mm 、速度 1m/分 で加熱圧着した後、さらに窒素雰囲気下で加熱ステップキュア [(80°C 、30 分) + (150°C 、1 時間) + (280°C 、2 時間)] で耐熱性樹脂層のイミド化を行い室温まで徐冷し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 0mm であった。また、接着力は 12N/cm であった。

【0119】

実施例 11~13

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B の種類、膜厚、を表 4 のように変えた以外は実施例 10 と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表 4 にまとめた。

【0120】

比較例 6~8

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B の種類、膜厚、を表 4 のように変えた以外は実施例 4 と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表 4 にまとめた。

【0121】

【表 4】

表4

	銅箔	耐熱性樹脂層A			ポリイミド	k _A が取りうる 範囲 (ppm/°C)	耐熱性樹脂層B			反り (mm)	接着力 (N/cm)
		種類	線膨張係数k _A (ppm/°C)	膜厚(μm)			種類	線膨張係数 (ppm/°C)	膜厚(μm)		
実施例10	TQ-VLP	PA1	20	3	カプトン100EN	7~37	PA7	89	1	0	12
実施例11	TQ-VLP	PA1	20	3	カプトン100EN	7~37	PA7	89	3	3	12
実施例12	F1-WS	PA2	20	4	ユーピックス25S	4~34	PA7	89	2	0.1	11
実施例13	F0-WS	PA3	18	5	カプトン100EN	7~37	PA7	89	2	0	11
比較例6	TQ-VLP	PA4	42	3	カプトン100EN	7~37	PA7	89	1	>20	11
比較例7	TQ-VLP	PA5	39	5	ユーピックス25S	4~34	PA7	89	2	>20	11
比較例8	TQ-VLP	PA6	68	4	カプトン100EN	7~37	PA7	89	2	>20	11

【0122】

実施例 14

ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 100EN 東レ・デュポン (株) 製) に乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した後、さらにその上に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA6 を乾燥後の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中 290°C で 5 分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 A/耐熱性樹脂層 B の積層体を得た。

【0123】

上記作成のポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 A/耐熱性樹脂層 B の積層体の耐熱性樹脂層 B に、接着面側を粗化处理した厚さ $12\mu\text{m}$ の粗化銅箔 (TQ-VLP 三井金属 (株) 製) を張り合わせ、ロールの表面温度を 350°C に加熱したロールラミネーターで、図 5 のように保護フィルムとして厚さ $125\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 500H 東レ・デュポン (株) 製) を両ロールとポリイミドフィルム/ポリイミド樹脂層積層体、銅箔の間にそれぞれ介在させ、線圧 50N/mm 、速度 2m/分 で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 3mm であった。また、接着力は 10N/cm であった。

【0124】

実施例 15

ポリアミド酸樹脂溶液 PA6 を、接着面側を粗化处理した厚さ $12\mu\text{m}$ の粗化銅箔 (TQ-VLP 三井金属 (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した後、さらにその上に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中 290°C で 5 分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、銅箔/耐熱性樹脂層 B/耐熱性樹脂層 A の積層体を得た。

【0125】

同様に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA7 を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 100EN 東レ・デュポン (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中 290°C で 5 分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体を得た。

【0126】

上記作成の銅箔/耐熱性樹脂層 B/耐熱性樹脂層 A の積層体とポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体の耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B が向かい合うように、ロールの表面温度を 350°C に加熱したロールラミネーターで、図 5 のように保護フィルムとして厚さ $125\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム ("カプトン" 500H 東レ・デュポン (株) 製) を両ロールと銅箔/耐熱性樹脂層 B/耐熱性樹脂層 A の積層体、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層 B の積層体の間にそれぞれ介在させ、線圧 50N/mm 、速度 2m/分 で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 0.2mm であった。また、接着力は 12N/cm であった。

【0127】

実施例 16

ポリアミド酸樹脂溶液 PA7 を、接着面側を粗化处理した厚さ $12\mu\text{m}$ の粗化銅箔 (TQ-VLP 三井金属 (株) 製) に、乾燥後の膜厚が $0.3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥した後、さらにその上に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥し、銅箔/耐熱性樹脂層 B/耐熱

性樹脂層 A の積層体を得た。

【0128】

同様に、ポリアミド酸樹脂溶液 PA7 を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（“カプトン” 100EN 東レ・デュポン（株）製）に、乾燥後の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 80°C で 10 分、さらに 140°C で 10 分乾燥し、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層 B の積層体を得た。

【0129】

上記作成の銅箔／耐熱性樹脂層 B／耐熱性樹脂層 A の積層体とポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層 B の積層体の耐熱性樹脂層 A、耐熱性樹脂層 B が向かい合うように、ロールの表面温度を 200°C に加熱したロールラミネーターで、線圧 10N/mm 、速度 1m/分 で加熱圧着した後、さらに窒素雰囲気下で加熱ステップキュア〔 $(80^\circ\text{C}$ 、30 分) + $(150^\circ\text{C}$ 、1 時間) + $(280^\circ\text{C}$ 、2 時間)〕で耐熱性樹脂層のイミド化を行い、室温まで徐冷し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 0.1mm であった。また、接着力は 14N/cm であった。

【0130】

以上の結果から本発明は、金属層が積層された状態、金属層を全面エッチングした状態のいずれにおいても、耐熱性樹脂積層フィルムの反りが無かった。一方、比較例では、金属層が積層された状態では反りが無かったが、金属層を全面エッチングした状態では、大きな反りが発生し、筒状に丸まった。

【0131】

実施例 17

実施例 1 で得られた銅層付き積層フィルムの銅層上にフォトレジスト膜をリバースコーターで乾燥後の膜厚が $4\mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥後、マスク露光し、アルカリ現像液で配線パターンを形成後、銅箔を第二塩化鉄水溶液でウェットエッチング処理した。残ったフォトレジスト膜を除去して銅配線パターンを形成した。形成した銅配線パターン上にスズを $0.4\mu\text{m}$ 無電解メッキした後、配線パターン上にソルダーレジストを塗布して COF テープを得た。得られた COF テープに反りは無かった。

【0132】

上記方法で得られた COF テープのインナーリードに、金バンプを形成した半導体チップをフリップチップ実装で接合し、樹脂で封止することにより半導体装置を得た。COF テープに反りが無いため、接合不良等による欠点が少なく、半導体装置は良好な信頼性を示した。

【0133】

実施例 18

実施例 6 で得られた銅層付き積層フィルムを用いた以外は実施例 17 と同様の操作を行った。COF テープに反りは無く、これから作成した半導体装置は配線が短絡することもなく、良好な信頼性を示した。

【0134】

実施例 19

実施例 13 で得られた銅層付き積層フィルムを用いた以外は実施例 17 と同様の操作を行った。COF テープに反りは無く、これから作成した半導体装置は配線が短絡することもなく、良好な信頼性を示した。

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図 1】本発明のプリント回路用基板の一態様を示した概略図

【図 2】本発明のプリント回路用基板の一態様を示した概略図

【図 3】本発明のプリント回路用基板の一態様を示した概略図

【図 4】本発明で使用できるロールラミネーターの一態様を示した概略図

【図 5】本発明で使用できるロールラミネーターの他の態様を示した概略図

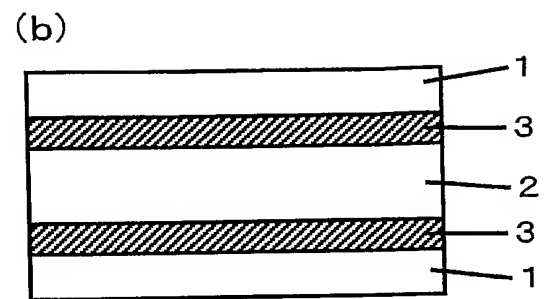
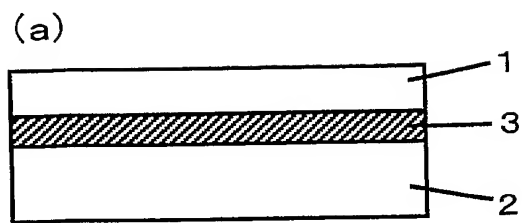
【符号の説明】

【 0 1 3 6 】

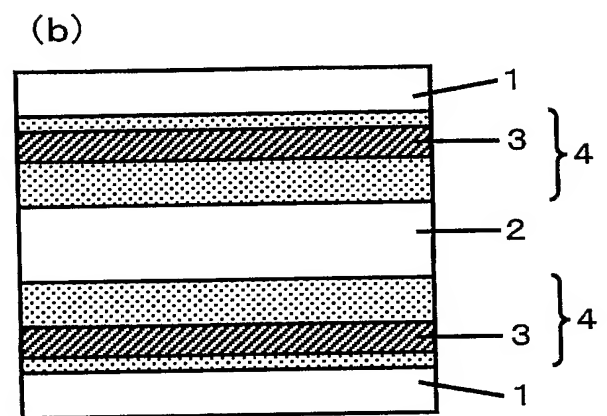
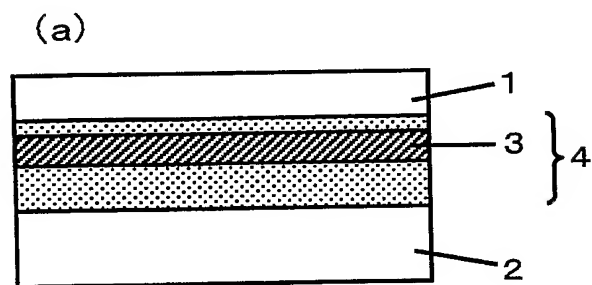
- 1 金属層
- 2 耐熱性絶縁フィルム
- 3 本発明の線膨張係数を有する耐熱性樹脂層（耐熱性樹脂層 A）
- 4 多層耐熱性樹脂層
- 5 耐熱性樹脂層 B
- 6 ラミネートロール（上）
- 7 ラミネートロール（下）
- 8 金属箔巻出し
- 9 耐熱性樹脂積層フィルム巻出し
- 1 0 製品巻取り
- 1 1 保護フィルム巻出し
- 1 2 保護フィルム巻取り

【書類名】 図面

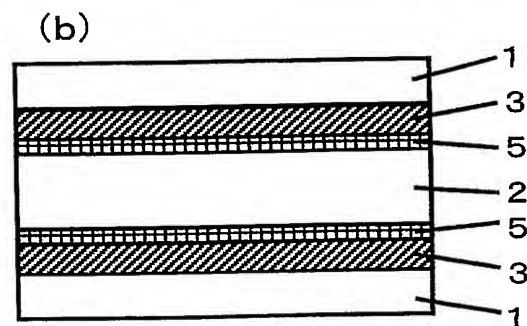
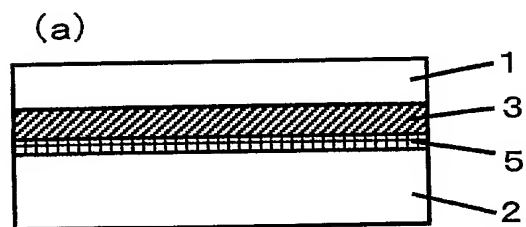
【図 1】



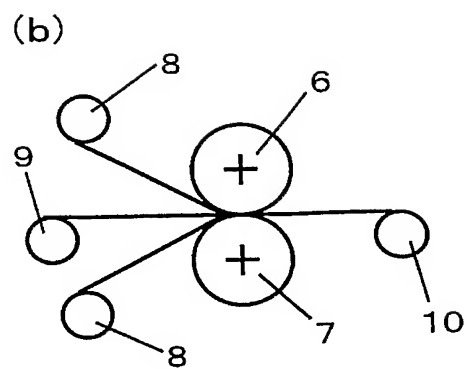
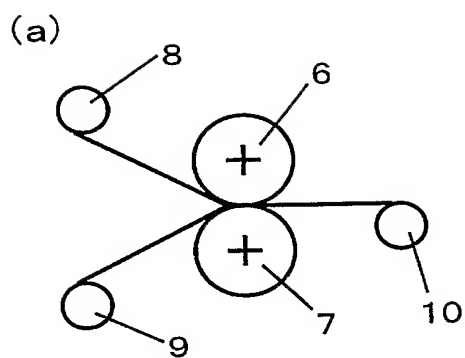
【図 2】



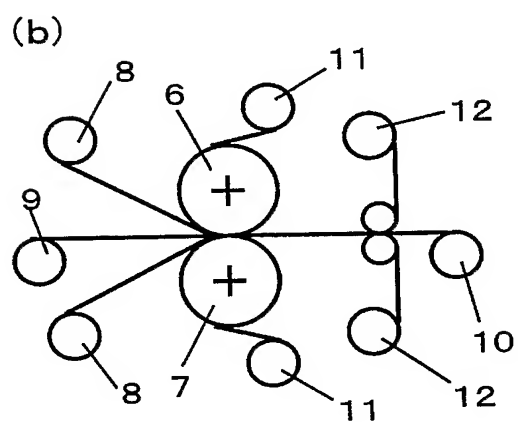
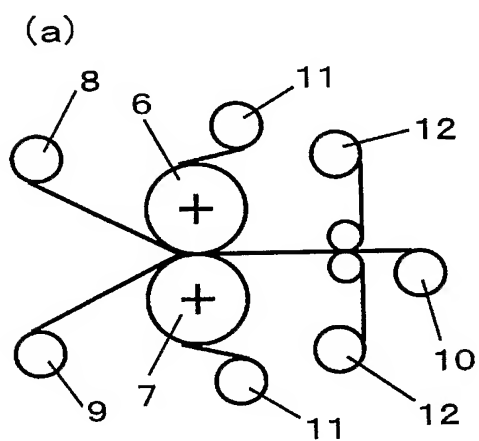
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムに関し、反りの無い耐熱性樹脂積層フィルムを提供する。また、金属層付き積層フィルムに関し、配線パターンを形成した状態で反りの無い金属層付き積層フィルム、及びこれを用いた信頼性の高い半導体装置を提供する。

【解決手段】耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層の線膨張係数 k_A (ppm/°C) が、 $k - 10 \leq k_A \leq k + 20$ (k :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂積層フィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 0 2 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社